

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2001-302455

(P2001-302455A)

(43)公開日 平成13年10月31日(2001.10.31)

(51)Int.Cl. ¹	翻訳記号	F I	チヤコ-1 ¹ (参考)
A 61 K 7/02		A 61 K 7/02	P 4 C 0 8 3
7/035		7/035	4 J 0 3 7
C 09 C 3/08		C 09 C 3/08	
3/10		3/10	
// C 09 B 67/08		C 09 B 67/08	C
		審査請求 未請求 請求項の数3 O.L.(全9頁)	

(21)出願番号 特許2000-120809(P2000-120809)

(71)出願人 391015373

大東化成工業株式会社

大阪府大阪市旭区赤川1丁目6番28号

(22)出願日 平成12年4月21日(2000.4.21)

(72)発明者 田中 巧

大阪市旭区赤川1丁目6番28号 大東化成
工業株式会社内

(74)代理人 100097755

弁理士 井上 勉

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 化粧料用顔料およびその顔料を含有する化粧料

(57)【要約】

【課題】 一般的に用いられている油分および界面活性剤等を使用することができるとともに、しっとりとした感触を与えることができ、しかも撥水撥油性に優れた化粧料用顔料とその化粧料用顔料を含有する化粧料を提供する。

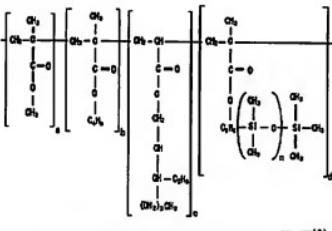
【解決手段】 化粧料用の顔料粉体に、下記一般式

(1) にて示されるバーフルオロアルキル基を有するリソ酸エステルと、下記一般式(2)にて示される、分子量が30,000~300,000のアクリル酸-2-エチルヘキシル、メタクリル酸、メタクリル酸メチル、メタクリル酸ブチルの共重合体とメチルポリシリコンのメチル基の一部をヒドロキシプロピル基で置換したもののエステルとを同時に表面処理する。

【化1】

IRGARILB02, P0(CW)2-2 (1)

(日本)、(米国)特許出願No.2001-302455(2001.10.31)提出者(日本)大東化成工業株式会社(2001.10.31)提出者(米国)大東化成工業株式会社(2001.10.31)代理人(日本)大東化成工業株式会社(2001.10.31)代理人(米国)大東化成工業株式会社(2001.10.31)主な記載事項(日本)アクリル酸、メタクリル酸、メタクリル酸メチル、メタクリル酸ブチルの共重合体とメチルポリシリコンのメチル基の一部をヒドロキシプロピル基で置換したものとのエステルとを同時に表面処理する。



[図1] 由上記(1)と(2)の反応によって得られる構造を示す。Cは、C-H結合であることを示す。Rは、C-H結合であることを示す。

【化2】

【特許請求の範囲】

【請求項1】 化粧料用の顔料粉体に、下記一般式

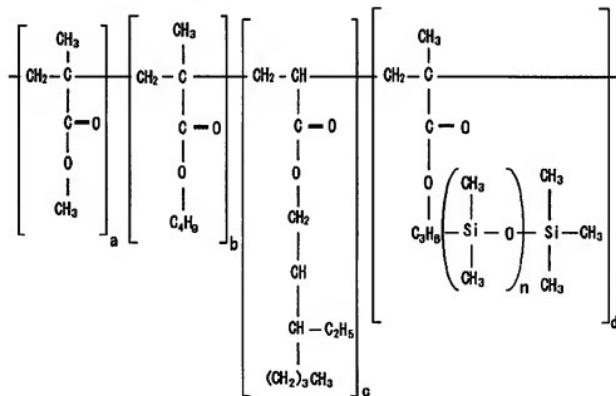
(1) にて示されるバーフルオロアルキル基を有するリ
ン酸エステルと、下記一般式(2)にて示される、分子
量が30,000～300,000のアクリル酸2-エ
チルヘキシル、メタクリル酸、メタクリル酸メチル、メ

$$[RfC_{n}H_{2n}O]_yPO(M)_{3-y} \dots \dots (1)$$

タクリル酸ブチルの共重合体とメチルポリシロキサンの
メチル基の一部をヒドロキシプロピル基で置換したもの
とのエステルとを同時に表面処理してなることを特徴と
する化粧料用顔料。

【化1】

【化2】



----- (2)

(式中、nは整数で、a、b、c、dは共重合体内のそれぞれのモル比であり、0
であることはなく、dは、40モル%以上で60モル%以下である。)

【請求項2】 前記一般式(1)にて示されるリン酸エ
ステルの被覆量が30モル%以下とされ、前記一般式
(2)にて示されるエスチルの被覆量が0.1～1.0摩
量%とされる請求項1に記載の化粧料用顔料。

【請求項3】 前記請求項1または2に記載の化粧料用
顔料を含有してなることを特徴とする化粧料。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、例えばファンデー
ション、アイシャドウ、ほほ紅等のメイクアップ化粧料
もしくはサンスクリーン化粧料に配合されて撥水撥油性
を示す化粧料用顔料とその化粧料用顔料を含有してなる
化粧料に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 従来、ファンデーション、アイシャド

ウ、ほほ紅等のメイクアップ化粧料もしくはサンスクリ
ーン化粧料等に用いられる化粧料用顔料においては、撥
水性がないと、皮膚の発汗作用、涙、雨等の水質によつ
て化粧くずれを起こし易く、また撥油性がないと、皮膚
の脂質等によって化粧くずれを起こし易い。

【0003】 そこで、例えば特公平5-86984号公報、特開平3-246210号公報、特開平4-330
007号公報等においては、顔料の表面をバーフルオロ
アルキルリン酸エステル化合物にて表面処理することに
よつてその顔料に撥水撥油性を付与するようにしたもの
が提案されている。

【0004】 ところが、このバーフルオロアルキルリン
酸エステル化合物を用いたとしても、一般的に用いられ
ている脂肪族系もしくはシリコン系の油分、所謂「ペイン
ダーや界面活性剤のみでは、良好な分散状態で感觸が良

好な満足できる化粧料が得られないことから、例えば特開平4-224506号公報、特開平5-39209号公報に示されているように、バーフルオロポリエーテル、バーフルオロデカリン、バーフルオロオクタン等のフッ素系の油剤を使用することが行われている。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、前述のバーフルオロポリエーテル、バーフルオロデカリン、バーフルオロオクタン等のフッ素系の油剤は非常に高価であるため、これを配合させるのは特定の化粧料のみに限られるという問題点があった。また、この油剤を用いて得られる化粧料、とりわけファンデーションは、非常に軽くサラッとした感触、言い方を変えればっぽい感触であるという問題点もあった。

【0006】本発明は、このような問題点を解決するためになされたもので、一般的に用いられている油分およ

び界面活性剤等を使用することができるとともに、しっかりとした感触を与えることができ、しかも撥水撥油性に優れた化粧料用顔料とその化粧料用顔料を含有する化粧料を提供すること目的とするものである。

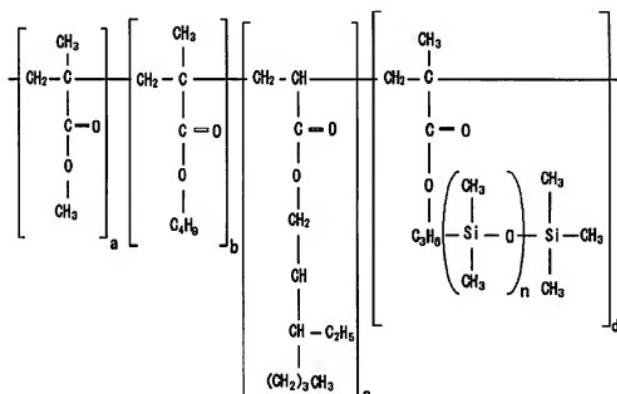
【0007】

【課題を解決するための手段および作用・効果】前記目的を達成するために、第1発明による化粧料用顔料は、化粧料用の顔料粉体に、下記一般式(1)にて示されるバーフルオロアルキル基を有するリン酸エステルと、下記一般式(2)にて示される、分子量が30,000～300,000のアクリル酸2-エチルヘキシル、メタクリル酸、メタクリル酸ステチル、メタクリル酸ブチルの共重合体とメチルレボリシロキサンのメチル基の一部をヒドロキシプロピル基で置換したものとのエストラルと同時に表面処理してなることを特徴とするものである。

【化3】

(式中、Rfは炭素数3～21のバーフルオロアルキル基または、バーフルオロキシアルキル基を示し、直鎖状あるいは分岐状であって、單一鎖長のものであっても複合鎖長のものであってもよい。nは1～12の整数を示し、yは1～3の数を示す。Nは水素、アルカリ金属、アンモニウムまたは置換アンモニウムを示す。)

【化4】



----- (2) -----

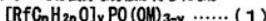
(式中、nは整数で、a, b, c, dは共重合体内のそれぞれのモル比であり、0であることはなく、dは、40モル以上で80モル以下である。)

【0008】本発明の化粧料用顔料によれば、撥水撥油性を有するとともに、一般的に用いられている、例えばワセリン、セレシン、マイクロクリスタリンワックス、カルナバロウ、キャンデリラロウ、高級脂肪酸、高級アルコール、スクワラン、流動パラフィン、エステル油、

ジグリセライド、トリグリセライド、シリコン油等の油分と、一般的な界面活性剤等を用いることができる。また、ファンデーション、アイシャドウ、ほほ紅などのメイクアップ化粧料やサンスクリーン化粧料として配合し、た場合に、容易に分散、配合させることができ、化粧料

として使用したときに肌にしつとりとした感触を与えることができる。

【0009】本発明において、前記一般式（1）にて示されるリン酸エステルの被覆量は30重量%以下とされ、前記一般式（2）にて示されるエステルの被覆量は0.1～10重量%とされるのが好ましい。（第2発明）ここで、前記一般式（1）にて示されるリン酸エステルの被覆量は被覆される原料粉体の粒子径によって異なり、十分な撥水撥油性を示すところで決定されるべきであるが、一般的にその被覆量が30重量%を越えると、一般式（1）の化合物そのものが析出するようになり、化粧料として配合したときに感触に悪影響を及ぼす可能性があるため、30重量%以下にするのが良い。一方、前記一般式（2）にて示されるエステルの被覆量についても被覆される原料粉体の粒子径によって異なるが、一般的に0.1～10重量%の被覆量で目的とする粉体が得られることになる。この被覆量が0.1重量%未満であると、化粧料として配合したときに、一般的に用いられる油分バインダーでは良好な分散が得られなか



（式中、Rfは炭素数3～21のバーフルオロアルキル基または、バーフルオロオキシアルキル基を示し、直鎖状あるいは分岐状であって、単一鎖長のものであっても複合鎖長のものであってもよい。nは1～12の整数を示し、yは1～3の数を示す。Mは水素、アルカリ金属、アンモニウムまたは置換アンモニウムを示す。）

にて示されるバーフルオロアルキル基を有するリン酸エステルとしては、例えば旭硝子（株）からAG-530の名称で市販されている水分吸エマルジョンの固形分であるバーフルオロアルキルリン酸エステルジエタノールアミン塩、またはこれと同じ分子構造をもつが塩の形が異なるバーフルオロアルキルリン酸エステルナトリウム

ったり、化粧料に配合した際にしつとり感が得られない可能性がある。また、この被覆量が10重量%を越えると、一般式（1）による被覆でもたらされる撥油性が十分に発現しなくなったり、一般式（2）の共重合物がバインダーとなって粉体粒子同士をくっつけてしまい、感触の悪い粉体になる可能性がある。

【0010】次に、第3発明は、前記第1発明または第2発明の化粧料用顔料を含有してなる化粧料に関するものである。本発明の化粧料によれば、撥水撥油性を示して化粧くずれを防止する機能を有し、しかもしつとり感が付与されて使用感に優れた化粧料を得ることができる。

【0011】

（発明の実施の形態）次に、本発明による化粧料用顔料およびその顔料を含有する化粧料の実施の形態について説明する。

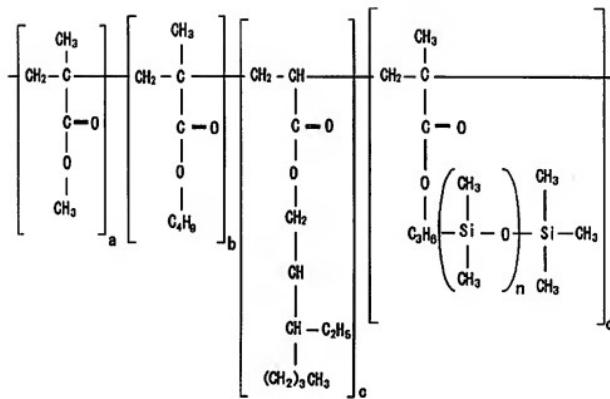
【0012】本発明による化粧料用顔料において、下記一般式（1）；

【化5】

塩、バーフルオロアルキルリン酸エステルカリウム塩、バーフルオロアルキルリン酸アンモニウム塩等が挙げられる。

【0013】一方、下記一般式（2）；

【化6】



(2)

(式中、nは整数で、a、b、c、dは共重合体内のそれぞれのモル比であり、0であることはなく、0、40モル%以上で60モル%以下である。)

にて示される共重合化合物（以下、「アクリルシリコン共重合物」と称する。）としては、例えば信越化学工業（株）からKP-541、KP-543、KP-545の名称で市販されているイソブロバノール、酢酸ブチル、揮発性シリコンに溶解された共重合物が挙げられる。

【0014】また、これらバーフルオロアルキルリン酸エステル化合物とアクリルシリコン共重合物とを同時に化粧料用顔料粉体の表面に被覆する方法としては、次のような方法がある。

【0015】まず、表面に被覆されるべき所定量のバーフルオロアルキルリン酸エステル化合物とアクリルシリコン共重合物とを、固体物として濃度がそれぞれ約0.5～2.0wt%となるように、適当な溶剤に同時に溶解もしくは分散エマルジョン化しておき、この加熱攪拌中に化粧料用顔料粉体を加え、一定時間攪拌しておく。この後、加熱（必要な場合には減圧）して溶剤を除去した後、約110°Cにて6時間加熱し、その後粉砕して目的とする撥水撥油性化粧料用顔料粉体を得る。ここで用いられる溶剤としては、イソブロビアルコール、酢酸ブチル、揮発性シリコン、アセトン等の有機溶剤が好ましい。

【0016】こうして得られる撥水撥油性化粧料用顔料粉体に、前記一般式（1）にて示されるバーフルオロアルキル基を有するリン酸エステルと、前記一般式（2）にて示されるアクリルシリコン共重合物とを同時に表面処理にて被覆する。

【0017】ここで、前記一般式（1）にて示されるリ

ン酸エステルの被覆量は特に限定されるものではないが、原料となる化粧料用顔料粉体の粒子径によって異なり、十分な撥水撥油性が得られる最小の被覆量であれば良い。しかし、一般的にはその被覆量が30重量%を越えると、一般式（1）の化合物そのものが析出するようになり、化粧料として配合したときに感触に悪い影響を及ぼす可能性がある。

【0018】一方、前記一般式（2）にて示されるエステルの被覆量についても特に限定されるものではないが、一般に0.1～10重量%の被覆量が適当である。この被覆量が0.1重量%未満であると、化粧料として配合したときに、一般的に用いられる油分バイパインダー（例えばワセリン、セレシン、マイクロクリスタリンワックス、カルナバロウ、キャンドリラロウ、高級脂肪酸、高級アルコール、スクワラン、流動パラフィン、エスチル油、ジグリセリド、トリグリセリライド、シリコン油等）と、一般的な界面活性剤等だけでは分散状態の良好な化粧料を得ることができず、バーフルオロボリエーテル、バーフルオロデカリン、バーフルオロオクタン等のフッ素系の油剤を使用しなければならない場合が生じたり、化粧料に配合した際にしつとり感が得られない可能性がある。また、この被覆量が10重量%を越えると、一般式（1）による被覆でもたらされる撥油性が十分に発現しなくなったり、一般式（2）のアクリルシリコン共重合物がバイパインダーとなって粉体粒子同士をくっつけてしまい、感触の悪い粉体になる可能性がある。

【0019】本発明により表面被覆される化粧料用顔料としては、無機顔料、有機顔料および樹脂顔料顔料があ

る。ここで、無機顔料としては、酸化チタン、ベンガラ、黄酸化鉄、黒色酸化鉄、群青、亜鉛灰、酸化マグネシウム、酸化ジルコニウム、マイカ、セリサイト、タルク、シリカ、カオリイン、炭酸カルシウム、水酸化クロム、ケイ酸マグネシウム、酸化アルミニウム、硫酸バリウム、チタン酸複合母等が挙げられる。また、有機顔料としては、リソールレビンB、レークリッドC、リソールレッド、ローダミンB、ヘリンドンピンクCN、バーマネントレッド、ベンジンオレンジG、フタロシアニンブルー等が挙げられる。また、樹脂粉体顔料としては、ナイロンパウダー、アクリルパウダー、シリコンパウダー等が挙げられる。

【0020】本発明の化粧料用顔料によれば、化粧料に配合される際に、フッ素系のバーフルオロポリエーテル、バーフルオロデカリン、バーフルオロオクタン等のフッ素系の分散配合剤を使用することなしに、分散油性成分として例えばワセリン、セレンジン、マイクロクリスタリンワックス、カルナバロウ、キャンデリラロウ、高級脂肪酸、高級アルコール、スクワラン、流動パラフィン、エステル油、ジグリセライド、トリグリセライド、シリコン油等の一般的な油性成分を用いて容易に化粧料に配合調整することができる。また、この配合調整された化粧料においては、要求されるべき十分な撥水撥油性を示し、かつ肌にしつととした感触を付与することができます。

【0021】なお、化粧料に配合される前記化粧料用顔料の配合量としては、化粧料の総量に対して0.1～100重量%が好ましく、より好ましくは1～60重量%である。また、前記化粧料の膏型としては、二層状、油中水型エマルジョン、水中油型エマルジョン、ジェル状、スプレー、ムース状、油性、固形状等、從来公知の剤型を使用することができる。特に、サンスクリーン剤の用途には、二層状、油中水型エマルジョン、ジェル状が好ましく、またファンデーションの用途には、固形状、固形エマルジョン、ジェル状、油中水型エマルジョン、水中油型エマルジョン、油状、ムース状等が好ましい。

【0022】

【実施例】次に、本発明による化粧料用顔料およびその顔料を含有する化粧料の具体的な実施例について説明する。

【0023】(製造実施例1) 数平均で炭素数が13のバーフルオロアルキルリン酸エステルアンモニウム塩が固形分として3、5wt%、アクリルシリコン共重合体(信越化学工業K-P-541)の固形分が1wt%になるようにイソブロピルアルコールに溶解させる。このとき、バーフルオロアルキルリン酸エ斯特ルアンモニウム塩はイソブロピルアルコール中に完全には溶解せずにエマルジョンとして存在し、溶液は白濁している。

【0024】次に、高速攪拌混合機に5kgの顔料(融

化チタン)を注入し、この混合攪拌中に前述の溶液を10kg滴下し、80°Cにて30分攪拌し、その後120°Cに加温し攪拌混合機内を減圧して約2時間保ち、溶液であるイソブロピルアルコールを完全に除去した後、10°Cで6時間然処理した。

【0025】次いで、混合攪拌機内から払い出した後、2mmのスクリーンを入れたハンマーミルで粉碎し、7wt%の炭素数が13のバーフルオロアルキルリン酸エステルと、2wt%のアクリルシリコン共重合体で表面被覆した。

【0026】同様な方法で、顔料として酸化チタンに代えてセリサイト、マイカ、タルク、黄酸化鉄、ベンガラ、黒色酸化鉄を用い、同じ表面被覆量とした計7種類の化粧料用顔料を得た。

【0027】(製造実施例2) 数平均で炭素数が13のバーフルオロアルキルリン酸エステルカリウム塩が固形分として4wt%、アクリルシリコン共重合体(信越化学工業K-P-541)の固形分が2wt%になるようにイソブロピルアルコールに溶解させる。これ以外については、製造実施例1と同様の方法によって、8wt%の炭素数が13のバーフルオロアルキルリン酸エステルと、4wt%のアクリルシリコン共重合体で表面被覆した酸化チタンを得た。

【0028】また、同様な方法で、顔料として酸化チタンに代えてセリサイト、マイカ、タルク、黄酸化鉄、ベンガラ、黒色酸化鉄を用い、同じ表面被覆量とした計7種類の化粧料用顔料を得た。

【0029】(製造比較例1) 製造方法は製造実施例1と同様であるが、イソブロピルアルコールに、3.5wt%の炭素数13のバーフルオロアルキルリン酸エステルアンモニウム塩だけをエマルジョン化させたものを用い、前記各顔料(酸化チタン、セリサイト、マイカ、タルク、黄酸化鉄、ベンガラ、黒色酸化鉄)に8wt%の炭素数13のバーフルオロアルキルリン酸エステルで表面被覆した顔料を得た。

【0030】(製造比較例2) 製造方法は製造実施例1と同様であるが、イソブロピルアルコールに、4wt%の炭素数13のバーフルオロアルキルリン酸エステルカリウム塩と、固形分で7wt%のアクリルシリコン共重合体(信越化学工業K-P-541)を溶解させた溶液を用い、前記各顔料(酸化チタン、セリサイト、マイカ、タルク、黄酸化鉄、ベンガラ、黒色酸化鉄)に8wt%の炭素数13のバーフルオロアルキルリン酸エステルと14wt%のアクリルシリコン共重合体の両方で表面被覆した顔料を得た。

【0031】これら製造実施例1、2および製造比較例1、2の各表面被覆顔料について、撥水度、撥油度を測定した。この測定結果が表1に示されている。ここで、撥水度については水による接触角を、撥油度についてはパラフィンによる接触角を測定した。なお、この接觸角

の測定にはエルマー社製ゴニオメーター式接触角測定装置を用いた。

【0032】

【表1】

顔料種類	製造実施例1		製造実施例2		製造比較例1		製造比較例2	
	撥水度	撥油度	撥水度	撥油度	撥水度	撥油度	撥水度	撥油度
難化チタン	152	132	155	131	150	129	142	101
セリサイト	141	122	145	124	140	120	140	90
マイカ	140	124	141	121	138	119	132	85
タルク	138	47	140	50	135	41	88	86
貴酸化鉄	153	135	155	131	150	132	148	109
ベンガラ	154	136	154	135	154	133	142	104
黒色酸化鉄	150	138	152	130	149	134	149	110

【0033】(実施例1, 2) 製造実施例1, 2でそれ
ぞれ調製された顔料を用い、以下の配合にてパウダー

アンデーションを調製した。

表面被覆セリサイト	35.0
表面被覆タルク	25.0
表面被覆マイカ	20.0
表面被覆難化チタン	10.0
表面被覆貴酸化鉄	4.0
表面被覆ベンガラ	1.2
表面被覆黒色酸化鉄	0.8
ナイロンパウダー	4.0
	100.0

【0034】前記パウダーファンデーションをパウダーとして、これらをヘンシェルミキサーにて混合した。このベースとして88%含み、バイナーベースを12%とときバイナーベースの配合は次のとおりである。

ジメチルポリシロキサン(6CS)	30
ジメチルポリシロキサン(10000CS)	25
精製ラノリン	9
エステル油	36
	100

【0035】(実施例3, 4) 製造実施例1, 2でそれ
ぞれ調製された顔料を用い、以下の配合にてW/Oリキ

ッドファンデーションを調製した。

表面被覆タルク	3.0
表面被覆セリサイト	2.0
表面被覆難化チタン	15.0
表面被覆ベンガラ	0.2
表面被覆貴酸化鉄	2.5
表面被覆黒色酸化鉄	0.8
メチルポリシロキサン(6CS)	7.4
ジメチルシクロヘキサン-メチル(ポリオキシエチレン)	
ジメチルシロキサン共聚合体1.8	
メチルポリシロキサン(100CS)	8.0
メチルポリシロキサン(10000CS)	4.0
メチルフェニルポリシロキサン	10.0
エタノール	10.0
1,3-ブチレングリコール	2.0
調製水	33.3
	100.0

[0036] (比較例1, 2) 実施例1, 2と同様の配合にて、表面被覆顔料として製造比較例1, 2で調製された顔料を用いてパウダーファンデーションを調製した。

[0037] (比較例3, 4) 実施例3, 4と同様の配合にて、表面被覆顔料として製造比較例1, 2で調製された顔料を用いてW/Oリキッドファンデーションを調

製した。
[0038] これら実施例1~4および比較例1~4の各化粧料について、分散状態、状態安定性、撥水性、撥油性の結果をまとめた。この結果が表2に示されている。

[0039]

【表2】

	分散状態	状態安定性	撥水性	撥油性
実施例1	◎	◎	○	○
実施例2	◎	◎	◎	◎
実施例3	○	◎	○	○
実施例4	○	◎	○	○
比較例1	△	ケーキング	○	○
比較例2	○	○	○	×
比較例3	×	×	—	—
比較例4	○	○	○	×

[0040] 前述の表1に示される結果より、製造実施例1, 2で調製された表面被覆顔料によれば、満足できる撥水性撥油性が得られている。これに対して、製造比較例1では十分な撥水撥油性を示すものの、製造比較例2では撥水性は十分であるが、撥油性が若干低い値となっている。

[0041] また、表2に示される結果より、実施例1, 2のパウダーファンデーションによれば、分散状態も良く、良好な撥水撥油性を示し、ケーキングを起こすこともなく状態が安定している。また、使用感はしっかりととしていて粉っぽい感触とはならなかった。これに対して、比較例1のパウダーファンデーションでは、良好な撥水撥油性を示すものの、ケーキングを起こしており、良好なパウダーファンデーションとは言えない。また、比較例2のパウダーファンデーションでは、分散性は良く、ケーキングを起こせず、状態安定性も良好であるが、十分な撥油性を示していない。

[0042] 一方、実施例3, 4のW/Oリキッドファンデーションでは、W/Oエマルジョンの安定性、分散状態も良く、肌に塗った際に良好な撥水撥油性を示し、

またしっかりととした感触を与えている。これに対して、比較例3では、W/Oエマルジョンが極めて不安定ですぐに分離を起こしてしまい、安定なW/Oリキッドファンデーションを得ることができなかつた。また、比較例4では、安定なW/Oエマルジョンを形成することは容易で、化粧料はできるものの、肌に塗った際に良好な撥油性を示していない。

[0043] 以上のように、本製造実施例の化粧料用顔料およびその化粧料用顔料を配合した本実施例の化粧料によれば、撥水撥油性が優れるとともに、化粧料の配合時にバーフルオロポリエーテル、バーフルオロデカリン、バーフルオロオクタノン等のフッ素化合物系のバイニアーダーを配合することなしに、一般に用いられている分散配合剤（例えばワセリン、セレシン、マイクロクリスタリンワックス、カルナバロウ、キャンドリラロウ、高級脂肪酸、高級アルコール、スクワラン、流動パラフィン、エステル油、ジグリセライド、トリグリセライド、シリコン油等）にて容易に分散配合できるという優れた効果を有していると言える。

フロントページの統計

F ターム(参考) 4C083 AB232 AB242 AB432 AC102
AC122 AC901 AD072 AD091
AD152 AD161 AD162 AD512
BB21 CC12 DD17 DD23 DB32
EE01 EE03 EE06 EE07
4J037 AA08 AA09 AA11 AA15 AA16
AA18 AA19 AA22 AA25 AA26
AA27 CB22 CC16 EE03 FF25